

Влияние деформации двойной связи в хлорэтилене на скорость и механизм реакции с озоном

Мамин Э.А.,^б Крисюк Б.Э.,^а Майоров А.В.,^б Попов А.А.^б

^а Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
bkris@mail.ru;

^б Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, hruc@list.ru

Выполнены *ab initio* (MP2, CASSCF, MRMP2) и DFT (B3LYP) расчеты в базисе 6-31+G** реакционной способности деформированной C=C связи молекулы 1-хлорэтилена в реакции с озоном. Исследовали механизмы согласованного и несогласованного присоединения. Деформацию (ϵ) вводили в задачу, изменяя длину C=C связи и задавая ее как неоптимизируемую координату. Показано, что, по крайней мере при $\epsilon \leq 2\%$, энергия активации E_a линейно уменьшается с ростом деформации. При этом чувствительность к деформации обоих каналов реакции близка и слабо зависит от метода расчета. Результаты анализируются в рамках разработанного ранее подхода, позволяющего получить из расчетных данных аналитический вид зависимости E_a от силы и связать изменение E_a при деформации с длиной и жесткостью исходного и переходного состояний.

Реакция присоединения озона к двойной связи в монохлорэтилене широко известна, и уже давно используется в технике, например, для исследования состава каучуков. Несмотря на это, до сих пор нет детального понимания механизма этой реакции. Изучение же механизма модельной реакции присоединения озона к двойной связи позволяет в дальнейшем исследовать влияние растворителя, заместителя, деформации валентных связей. В ряде работ было показано, что деформация реакционного центра может существенно (иногда на порядки) изменять реакционную способность разных соединений в самых различных химических реакциях. Причем причина возникновения такой деформации (внешние напряжения или внутренние структурные напряжения) роли не играет, эффект наблюдается как для низкомолекулярных соединений [1, 2], так и для полимеров [3, 4]. Несмотря на различную природу этих реакций, зависимость константы скорости k от величины приложенного напряжения σ во многих случаях имеет вид:

$$\ln(k/k_0) = \alpha\sigma/RT.$$

В данной работе в соответствии с результатами работы [5] исследованы два варианта переходных состояний ПС для механизма Криге (симметричное ПС1, с озоном наклоненным в сторону атома хлора

(ПС1а) и с озоном наклоненным в сторону двух атомов водорода (ПС1б)) и два варианта ПС для реакции по механизму Демур (несимметричная атака озоном на атом углерода, озон развернут от двойной связи - транс-ПС2а(0) и транс-ПС2б(0)). Реакция через эти четыре ПС вносят наибольший и примерно одинаковый вклад в суммарную константу скорости [5]. Мы взяли их в качестве исходных, ненапряженных ПС и изменяли длину связи C=C на величину относительной деформации ϵ от -0,5% до 2 – 7 % в разных методах. На такие же длины мы растягивали C=C и в реагенте, т.е. 1-хлорэтилене. Длину деформируемой C=C связи в задачах на поиск минимума (в случае реагента C₂H₃Cl) и седловой точки первого порядка (переходного состояния) фиксировали. ПС находили, используя геометрическую структуру состояний, находящихся до и после ПС на координате реакции. В найденных таким образом точках проводили расчет частот нормальных колебаний. Затем с помощью программы MOLTRAN [6], вычисляли энтальпию и энтропию (S^0_{298} , H^0_{298}).

Оказалось, что в изучаемой реакции константа экспоненциально растет с увеличением деформации (рис.1 а — ПС1, б — ПС2). Такая зависимость вообще характерна для многих химических реакций,

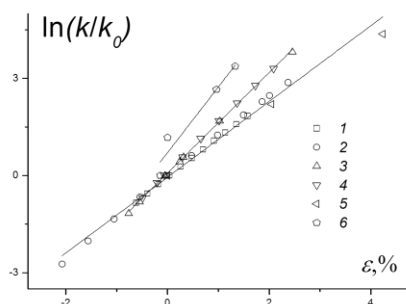


Рис.1а

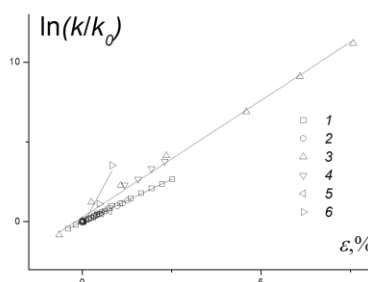


Рис.1б

имеющих разный порядок и механизм. В том числе, аналогичная зависимость была получена ранее для реакции озона с этиленом и бутеном. В отличие от этилена и бутена, где отношение констант скоростей реакции, через PC1 и PC2 больше чем 100:1, для 1-хлорэтилена эта величина составляет примерно 1:2, поэтому в последнем случае можно, в принципе, наблюдать продукты реакции протекающей через PC2. В этом случае возникает вопрос: можно ли с помощью деформации двойной связи изменить это соотношение в пользу какого-либо механизма? Наши данные показывают, что этого сделать нельзя, так как чувствительности реакций по данным различных методов различаются в пределах 30%, отношение же их для разных каналов слабо зависит от метода и равно 1.15. Два канала реакции сильно различаются по своей природе — бирадикальный и молекулярный, чувствительность же к деформации у них оказывается практически одинаковой.

Определенные сложности возникли при много конфигурационных расчетах. Для для свободной реакции на уровне CASSCF(14,11)/6-31+G**

получается гладкая IRC-кривая. В то же время, из-за вторгшихся состояний, при расчете поправок MRMP2(14,11) на основе полученных геометрий кривая распадается на 3 близлежащие.

В расчетах использовали программы PC GAMESS, GAUSSIAN 03.

Библиографический список

1. Jones S.H., Whittle E. // Intern. J. Chem. Kinetics. 1970. V. 2. № 6. P. 479.
2. Popov A.A. & Zaikov G.E. // J. Macromolec. Sci., Rev. Macromol. 1987/1988. V. 27. № 3/4. P. 343. P. 379.
3. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Денисов Е.Т. // Высокомолекуляр. соединения А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1736.
4. Крисюк Б.Э., Черемисин В.В. // Высокомолекуляр. соединения А. 1992. Т. 34. № 11. С. 93.
5. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Мамин Э. А., Попов А. А. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 9. С. 20.
6. Ignatov S.K. Moltran v.2.5, Nizhny Novgorod, 2004. <http://ichem.unn.ru/tcg/Moltran.htm>